

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124659

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.CI.

C07F 5/06  
 C07F 7/04  
 C07F 7/22  
 C07F 7/28  
 C07F 11/00  
 C07F 13/00  
 C07F 15/02  
 C07F 15/04  
 C07F 15/06  
 G03G 9/097

(21)Application number : 08-080953

(22)Date of filing : 07.03.1996

(71)Applicant : ORIENT CHEM IND LTD

(72)Inventor : SUGATA KAZUAKI  
 TSURUHARA TORU  
 YAMANAKA SHUNICHIRO  
 SUGAWARA SHUJI  
 YASUMATSU MASASHI

(30)Priority

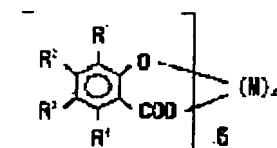
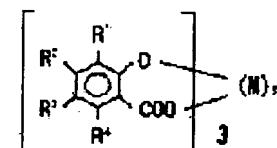
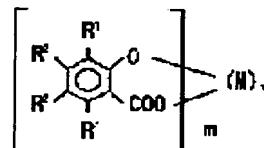
Priority number : 07245564 Priority date : 29.08.1995 Priority country : JP

**(54) METAL COMPOUND OF AROMATIC OXYCARBOXYLIC ACID AND TECHNOLOGY RELATED THERETO**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the above compound stable in chemical structure, excellent in durability and heat resistance, etc., and useful as an electric charge controlling or enhancing agent having no adverse effect on toner settability and offset characteristics.

**SOLUTION:** This new compound is a metal compound with an aromatic oxycarboxylic acid as ligand and expressed by formula I [R1-R4 are each H or a straight-chain or branched-chain (unsaturated) alkyl; and R1 and R2, R2 and R3, and R3 and R4 may be combined into an aromatic ring or alicycle, respectively; M is a metal (pref. trivalent metal such as Cr, Al, Ti, Fe or Ni); (m) is an integer of 3; (n) is an integer of 2], esp. pref. a 3:2-type metal compound of formula II or a 6:4-type metal compound of formula III. The above respective compounds are obtained by concentrating purification from a mixture containing the 2:1-type, 3:2-type and 6:4-type metal compounds each with an (unreacted) aromatic oxycarboxylic acid as ligand at various composition ratios by making use of the difference in solubility to organic solvent.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



419970270097124659

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-124659

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 F 5/06		7457-4H	C 07 F 5/06	D
7/04			7/04	Z
7/22			7/22	U
7/28			7/28	F
11/00		9450-4H	11/00	A

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-80953	(71)出願人	000103895 オリエント化学工業株式会社 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号
(22)出願日	平成8年(1996)3月7日	(72)発明者	須方 一明 寝屋川市讚良東町8番1号 オリエント化 学工業株式会社研究所内
(31)優先権主張番号	特願平7-245564	(72)発明者	鶴原 徹 寝屋川市讚良東町8番1号 オリエント化 学工業株式会社研究所内
(32)優先日	平7(1995)8月29日	(72)発明者	山中 俊一郎 寝屋川市讚良東町8番1号 オリエント化 学工業株式会社研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 高良 尚志
			最終頁に続く

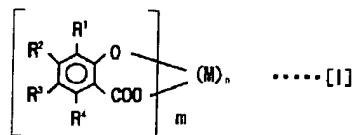
(54)【発明の名称】 芳香族オキシカルボン酸の金属化合物及びその関連技術

## (57)【要約】

【課題】 耐環境性、保存安定性、及び特に熱時安定性と耐久性に優れ、トナーの定着性やオフセット特性に悪影響を与えない。

【解決手段】 式 [I] で表わされる、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする金属化合物、その化合物を有効成分とする荷電制御又は増強剤、その荷電制御又は増強剤を荷電制御のために含むと共に着色剤及び樹脂を含んでなる静電荷像現像用トナー、前記荷電制御又は増強剤及び樹脂を含んでなる静電塗装用粉体塗料。

## 【化1】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> : 水素、直鎖・分岐鎖のアルキル基、直鎖・分岐鎖の不飽和アルキル基。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成する)

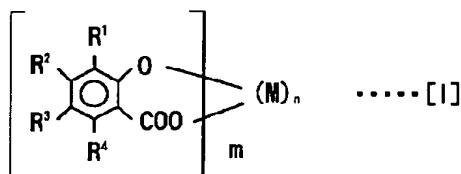
ものであってもよい。M : 金属、m : 3以上の整数、n : 2以上の整数)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式[I]で表わされる、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする金属化合物。

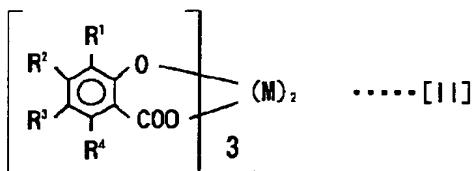
## 【化1】



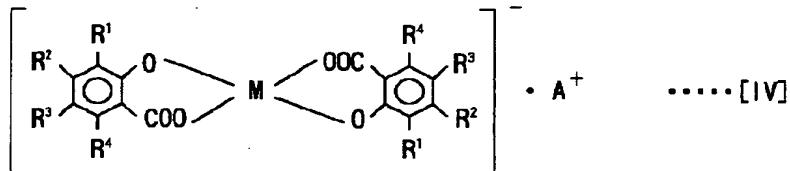
(式[I]中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。Mは金属を示し、mは3以上の整数を示し、nは2以上の整数を示す。)

【請求項2】式[II]で表わされる、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする3:2型の金属化合物。

## 【化2】



(式[II]中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>



(式[IV]中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。Mは金属を示し、A<sup>+</sup>はカチオンを示す。)

【請求項8】請求項6又は7記載の荷電制御又は増強剤を荷電制御のために含むと共に、着色剤及び樹脂を含んでなる静電荷像現像用トナー。

【請求項9】請求項6又は7記載の荷電制御又は増強剤及び樹脂を含んでなる静電塗装用粉体塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

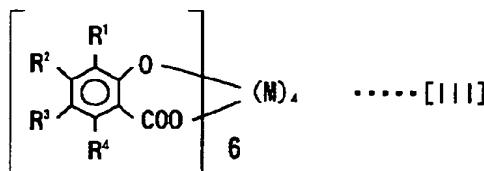
【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする新規構造の金属化合物、その化合

2

とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。Mは金属を示す。)

【請求項3】式[III]で表わされる、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする6:4型の金属化合物。

## 【化3】



(式[III]中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。Mは金属を示す。)

【請求項4】Mが3価の金属である請求項1、2又は3記載の金属化合物。

【請求項5】Mが、Cr、Al、Ti、Fe、Ni、Co、Mn、Si及びSnからなる群から選ばれた3価の金属である請求項4記載の金属化合物。

【請求項6】請求項1、2、3、4又は5記載の金属化合物を有効成分とする荷電制御又は増強剤。

【請求項7】式[IV]で表わされる、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする2:1型の金属化合物を含有する、請求項6記載の荷電制御又は増強剤。

## 【化4】

物を有効成分とする荷電制御又は増強剤、その荷電制御又は増強剤を含有する、電子写真等のための静電荷像現像用トナー又は静電塗装用粉体塗料に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電子写真法を利用した複写機、プリンター等においては、無機または有機光導電材料を含有する感光層を備えた感光体上に形成された静電潜像を現像するために、着色剤、定着用の樹脂等からなる種々の乾式あるいは湿式トナーが用いられている。

【0003】このようなトナーの帶電性は、静電潜像を現像するこのシステムにおいて特に重要な因子である。そこでトナーの帶電量を適切に制御または安定化するために、トナー中に正電荷又は負電荷付与性の荷電制御剤が加えられることが多い。従来実用化されている荷

電制御剤のうち、トナーに正電荷を付与するものとしては、ニグロシン系染料やトリアリールメタン系染料のような塩基性染料、及び4級アンモニウム塩等の電子供与性物質を挙げることができ、トナーに負電荷を付与するものとしては、アゾ染料の2:1型の金属錯塩染料を挙げができる。

【0004】しかしながら、染料構造の荷電制御剤の多くは、一般に構造が複雑で安定性に乏しく、例えば、機械的な摩擦や衝撃、温度や湿度条件の変化、電気的衝撃、光照射等により、分解又は変化して所期の荷電制御性が失われ易い。また、染料は有色であるためカラートナー用としての汎用性に欠ける。

【0005】このような問題を解決し得る荷電制御剤としては、(アルキル)サリチル酸、オキシナフトエ酸、サリチルアルデヒド、フタル酸等を配位子とするキレート化合物【例えば(アルキル)サリチル酸の2:1型のCr、Zn又はAl錯体、サリチル酸の2:1型のホウ素錯体、オキシナフトエ酸の2:1型のCr錯体、サルチルアルデヒドの2:1型のCr又はCo錯体、フタル酸の2:1型のCr又はFe錯体】等を挙げることができる。

【0006】ここに挙げた錯体構造の荷電制御剤は、淡色のものが多く、カラートナー用として使用できる利点を有するが、熱安定性、樹脂に対する均一分散性、或は荷電制御特性に不十分なものもあり、研究の余地があった。

【0007】また、静電粉体塗料において、塗着効率を向上させるため、従来から静電荷像現像用トナーの電荷を制御するために使用されていた荷電制御剤の適用が検討されてきた。

【0008】このような試みとしては、アジン系染料の樹脂重合物を含む静電粉体塗料(特開昭60-67563号)、含金属錯塩化合物のような電荷増強剤を含有する静電塗装用樹脂粉体組成物(特開昭63-75077号)、荷電制御又は増強剤として第四級アンモニウム塩を含有する粉体塗料組成物(特開平2-212563号)等を挙げができる。

【0009】しかしながら、これらの静電粉体塗料は、環境に対する安定性の点、及び、粉体塗装時に受ける高熱に対する耐熱性及び耐久性の点で、一層の向上が望まれている。

【0010】本発明は、従来技術に存した上記のような課題に鑑み行われたものであって、その目的とするところは、優れた荷電制御又は増強特性を有する安定な新規化学構造の金属化合物；その金属化合物を有効成分とし、耐環境性(温度や湿度の変化に対する荷電制御又は増強特性の安定性)、保存安定性(荷電制御又は増強特性の経時的安定性)、及び特に熱時安定性と耐久性(多數回繰返し使用された場合の荷電制御又は増強特性の安定性)に優れ、トナーに用いられた場合のトナーの定着

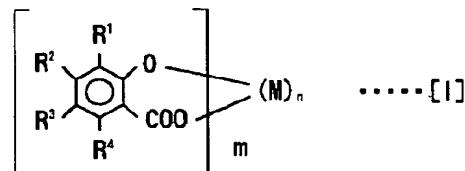
性やオフセット特性に悪影響を与えない荷電制御又は増強剤；並びにその荷電制御又は増強剤を用いた静電荷像現像用トナー及び静電塗装用粉体塗料を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の芳香族オキシカルボン酸を配位子とする金属化合物は、下記式[I]で表わされる。

#### 【0012】

#### 【化5】



(式[I]中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。Mは金属を示し、mは3以上の整数を示し、nは2以上の整数を示す。)

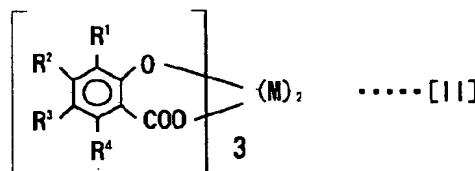
式[I]におけるm及びnは、通常、それぞれ3乃至10の整数、及び、2乃至8の整数であるが、m及びnがそれぞれ11及び9以上であることも可能である。

【0013】式[I]で表わされる金属化合物は、構造的に安定であり、而も優れた荷電制御又は増強特性を有する。

【0014】また、本発明の芳香族オキシカルボン酸を配位子とする金属化合物は、下記式[II]で表わされる3:2型(配位子の芳香族オキシカルボン酸3モルに対し、中心金属2モル)の金属化合物、及び、下記式[II]で表わされる6:4型(配位子の芳香族オキシカルボン酸6モルに対し、中心金属4モル)の金属化合物が好ましい。

#### 【0015】

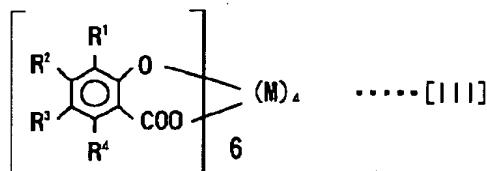
#### 【化6】



(式[II]中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。Mは金属を示す。)

【0016】

【化7】



.....[III]

(式[III]中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってよい。Mは金属を示す。)

本発明の金属化合物の中心金属Mとしては、あらゆる金属が可能であるが、好ましいものは、原子価が3価の金属である。その具体例としては、Cr、Al、Ti、Fe、Ni、Co、Mn、Si及びSn等を挙げることができる。人体に対する安全性の高さにおいて特に好ましいものとしては、Al、Ti及びFeの3種類の金属を挙げができる。

【0017】本発明の金属化合物の配位子である芳香族オキシカルボン酸が有する置換基（上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が示す置換基）の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、iso-アミル基、オクチル基、tert-オクチル基及びドデシル基等の直鎖若しくは分岐鎖の炭素数1乃至12程度のアルキル基、及び、アリル基、プロペニル基及びブテニル基等の不飽和アルキル基を挙げができる。特に好ましくは、tert-ブチル基及びtert-オクチル基である。

【0018】本発明の金属化合物の配位子に対応する芳香族オキシカルボン酸の具体例としては、4-tert-ブチルサリチル酸、3-メチルサルチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、4-iso-アミルサリチル酸、4-tert-オクチルサリチル酸、及び5-tert-オクチルサリチル酸、等のアルキルサリチル酸；並びに、3-ヒドロキシ-7-メチル-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-7-tert-オクチル-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-5,7-ジ-tert-ブチル-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-6-エチル-2-ナフタレンカルボン酸、2-ヒドロキシ-6-tert-ブチル-1-ナフタレンカルボン酸、2-ヒドロキシ-6-tert-オクチル-1-ナフタレンカルボン酸、2-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-1-ナフタレンカルボン酸、2-ヒドロキシ-7-tert-オクチル-1-ナフタレンカル

ボン酸、2-ヒドロキシ-5,7-ジ-tert-ブチル-1-ナフタレンカルボン酸、及び2-ヒドロキシ-5,7-ジ-tert-オクチル-1-ナフタレンカルボン酸等のアルキル置換オキシナフトエ酸等を挙げができる。

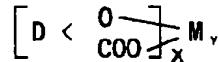
【0019】本発明の金属化合物は、前記式[I]、[II]及び[III]における配位子に対応する芳香族オキシカルボン酸を、金属付与剤（例えば、硫酸アルミニウム）を用いて公知の方法でキレート化し、生成物を濾取出して洗浄することによって得ることができる。

【0020】本発明の金属化合物の製造に用いることができる金属付与剤としては、硫酸アルミニウム及び塩基性酢酸アルミニウム等のアルミニウム化合物、蟻酸グロム、酢酸クロム、硫酸クロム、塩化クロム及び硝酸クロム等のクロム化合物、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等の鉄化合物、塩化コバルト、硝酸コバルト及び硫酸コバルト等のコバルト化合物、塩化チタン等のチタン化合物等を例示することができる。

【0021】その場合、反応の条件（特に反応時のpHや温度）や仕込みにおける芳香族オキシカルボン酸と金属化剤のモル比の違いにより、未反応の芳香族オキシカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする2:1型の金属化合物、3:2型の本発明の金属化合物、及び

【0022】

【化8】



で表わされる本発明の金属化合物（但し、この式中及び以下の記述において、

【0023】

【化9】



は芳香族オキシカルボン酸残基、Dは芳香族オキシカルボン酸の芳香族環を示す。また、この式中において、xは4以上の整数、yは3以上の整数を示す。）、特に、x=6、y=4である6:4型の金属化合物等を、種々の組成比で含む混合物として得られる。

【0024】本発明の上記3:2型の金属化合物及び6:4型の金属化合物は、何れも配位子の芳香族オキシカルボン酸と中心金属とのモル比が3:2の金属化合物である。これらを製造する場合に仕込む原料における芳香族オキシカルボン酸と中心金属とのモル比は、特に限定されないが、好ましくは2:1乃至3:2である。前記3:2型の金属化合物や6:4型の金属化合物を高収率で得るために、仕込みにおける芳香族オキシカルボン酸と中心金属のモル比を3:2に近くし、pH=4乃至5で反応させることが好ましい。

【0025】本発明の3:2型の金属化合物及び6:4

7

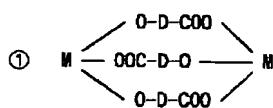
型の金属化合物の電荷は、何れも理論上零である。しかしながら、本発明の金属化合物のほかに芳香族オキシカルボン酸を配位子とする2:1型の公知の金属化合物を含む混合物の場合には、部分的に、もしくは全体としては、プロトノン酸の形になる。その場合は、酸形態、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、あるいは有機アンモニウム塩の形の混合物として取り出すことができる。

【0026】本発明の金属化合物は、一般に、単一物ではなく、上記のような混合物として生成し、種々のクロマトによる分離も非常に困難である。そこで本発明の金属化合物の確認は分子イオンピークのみを強く示すことが知られているFD-MS法によった。FD-MS法はソフトなイオン化法であるため、フラグメンテーションを起こしにくく、単純なスペクトルを与え、分子イオンピークのみを強く示すことが知られている〔土屋ら“質量分析法の新展開”現代化学増刊15(1988)東京化学同人出版、水野科学と工業64, 578, 507(1990)、水野ら科学と工業66, 569(1992)〕。そのため、この特徴を生かして、不溶性有機色素の分析〔水野ら科学と工業66, 569(1992)〕や、クラウンエーテルとジアゾニウム塩の錯体の検出〔K. Laali J. Org. Chem., 54, 496(1989)〕が行われている。

【0027】本発明の3:2型の金属化合物の分子構造のモデルとしては、下記①及び②のタイプの構造並びに③のタイプの構造が推定される。

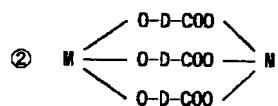
【0028】

【化10】



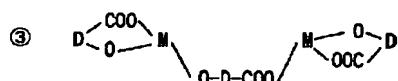
【0029】

【化11】



【0030】

【化12】



上記①乃至③の化学構造は、FD-MS分析による分子量に基づいて推定された構造であるが、分子軌道法による化学結合解析により、安定であることが確認された。

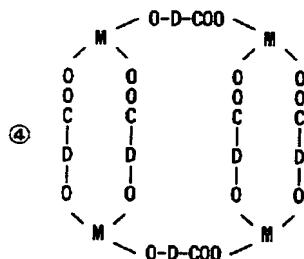
【0031】本発明の6:4型の金属化合物の分子構造のモデルとしては、下記④及び⑤のような構造が推定さ

8

れる。

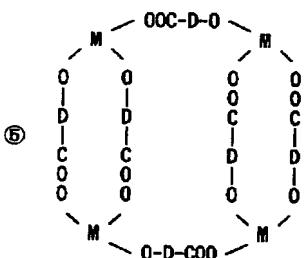
【0032】

【化13】



【0033】

【化14】



上記の化学構造は、FD-MS分析による分子量に基づいて推定された構造であるが、分子軌道法による化学結合解析により、結合可能であることが確認された。

【0034】なお、未反応の芳香族オキシカルボン酸、並びに、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする、2:1型の金属化合物、3:2型の金属化合物及び6:4型の金属化合物を種々の組成比で含有する混合物から、有機溶剤に対する溶解性の違いを利用して、3:2型の金属化合物又は6:4型の金属化合物に濃縮精製することができる。

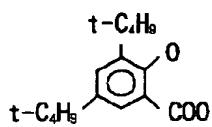
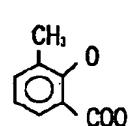
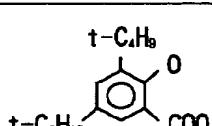
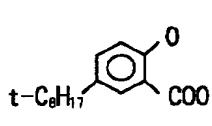
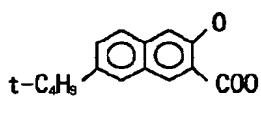
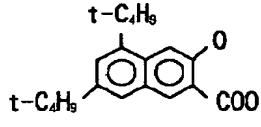
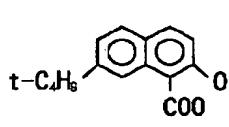
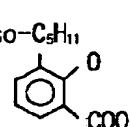
【0035】有機溶剤を使用した濃縮方法の例を挙げるならば次の通りである。すなわち、未反応の芳香族オキシカルボン酸、並びに、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする、2:1型の金属化合物、3:2型の金属化合物及び6:4型の金属化合物を種々の組成比で含有する混合物を、溶解性の高い有機溶剤（例えば、クロロホルム）に溶解させ、この溶液に、3:2型の金属化合物あるいは6:4型の金属化合物の溶解性が低い有機溶剤（例えば、メタノール）を滴下することによって、3:2型の金属化合物又は6:4型の金属化合物を主成分として折出させることができる。

【0036】次に、第1表に、本発明の3:2型の金属化合物（化合物例の左欄）及び6:4型の金属化合物（化合物例の右欄）の具体例を列挙するが、無論本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

【表1】

第 1 表

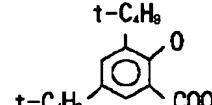
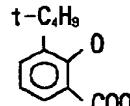
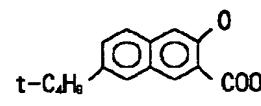
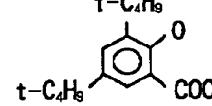
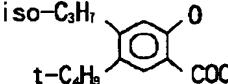
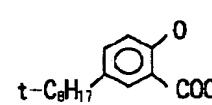
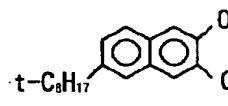
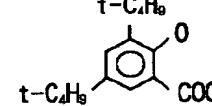
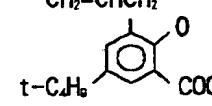
化合物例		芳香族オキシカルボン酸残基	中心金属
[Dr] <sub>3</sub> (M) <sub>2</sub>	[Dr] <sub>6</sub> (M) <sub>4</sub>	Dr	M
化合物例 1	化合物例 2		Al
化合物例 3	化合物例 4		Al
化合物例 5	化合物例 6		Al
化合物例 7	化合物例 8		Al
化合物例 9	化合物例 10		Al
化合物例 11	化合物例 12		Al
化合物例 13	化合物例 14		Al
化合物例 15	化合物例 16		Cr

【0038】

【表2】

11

12

化合物例		芳香族オキシカルボン酸残基	中心金属
[Dr] <sub>3</sub> (M) <sub>2</sub>	[Dr] <sub>6</sub> (M) <sub>4</sub>	Dr	M
化合物例 17	化合物例 18		Cr
化合物例 19	化合物例 20		Cr
化合物例 21	化合物例 22		Cr
化合物例 23	化合物例 24		Ti
化合物例 25	化合物例 26		Ti
化合物例 27	化合物例 28		Ti
化合物例 29	化合物例 30		Ti
化合物例 31	化合物例 32		Co
化合物例 33	化合物例 34		Co

【0039】

【表3】

化合物例		芳香族オキシカルボン酸残基	中心金属
[Dr] <sub>3</sub> (M) <sub>2</sub>	[Dr] <sub>6</sub> (M) <sub>4</sub>	Dr	M
化合物例 35	化合物例 36	<p>t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	Fe
化合物例 37	化合物例 38	<p>t-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> t-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></p>	Fe
化合物例 39	化合物例 40	<p>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></p>	Fe
化合物例 41	化合物例 42	<p>t-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></p>	Fe
化合物例 43	化合物例 44	<p>t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	Fe
化合物例 45	化合物例 46	<p>t-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></p>	Fe
化合物例 47	化合物例 48	<p>t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></p>	Fe
化合物例 49	化合物例 50	<p>t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></p>	Mn

本発明の荷電制御又は増強剤は、前記式 [I] で表わされる金属化合物を有効成分とするものである。この金属化合物の中心金属Mとしては、あらゆる金属が可能であるが、好ましいものは、原子価が3価の金属である。その具体例としては、Cr、Al、Ti、Fe、Ni、Co、Mn、Si及びSn等を挙げることができる。人体に対する安全性の高さにおいて特に好ましいものとしては、Al、Ti及びFeの3種類の金属を挙げることができる。

【0040】この本発明の荷電制御又は増強剤は、荷電

制御又は増強特性、耐環境性、保存安定性、及び特に熱時安定性と耐久性に優れ、トナーに用いられた場合のトナーの定着性やオフセット特性に悪影響を与えない。

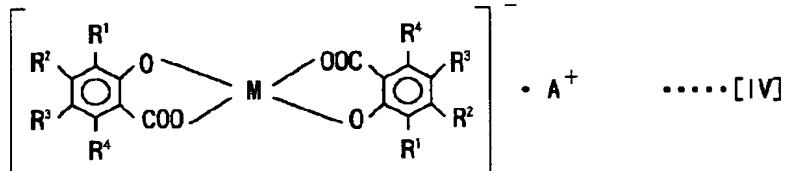
【0041】本発明の荷電制御又は増強剤は、前記式 [II] で表わされる3:2型の金属化合物、及び、前記式[III] で表わされる6:4型の金属化合物が好ましい。

【0042】また本発明の荷電制御又は増強剤は、下記式 [IV] で表わされる、芳香族オキシカルボン酸を配位子とする荷電制御又は増強性を有する2:1型の金属化

15

合物を同時に含んでいてもよい。

【0043】

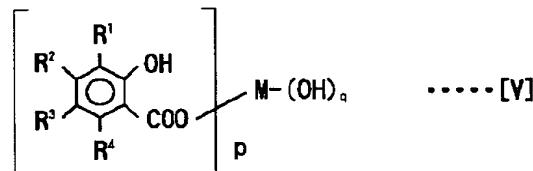


(式 [IV] 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってよい。Mは、式 [I] におけるのと同様の金属を示す。A<sup>+</sup>は、H<sup>+</sup>、アルカリ金属のカチオン、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、有機アミン等のカチオンを示す。)

また本発明の荷電制御又は増強剤は、下記式 [V] で表わされる、荷電制御又は増強性を有する芳香族オキシカルボン酸の金属塩を同時に含んでいてもよい。

【0044】

【化16】



(式 [V] 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は直鎖若しくは分岐鎖の不飽和アルキル基を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、結合により、置換基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってよい。Mは、式 [I] におけるのと同様の金属を示す。p及びqはそれぞれ正の整数であって、(p+q)が、金属Mの酸化数を示す。)

また本発明の荷電制御又は増強剤は、未反応原料としての少量の芳香族オキシカルボン酸や、他の物質を含むことを、必ずしも排除するものではない。

【0045】本発明の静電荷像現像用トナーは、前記本発明の荷電制御又は増強剤を荷電制御のために含むと共に、着色剤及び樹脂を含んでなる。この静電荷像現像用トナーは、前記式 [I] で表わされる金属化合物を1種含むものであってもよく、複数種を含んでもよい。

【0046】この本発明の静電荷像現像用トナーは、耐環境性、保存安定性、及び特に熱時安定性と耐久性に優れ、定着性やオフセット特性が良好である。

【0047】本発明の静電荷像現像用トナーは、荷電制御が可能な量の本発明の荷電制御又は増強剤を含むものであればよい。荷電制御又は増強剤の好ましい配合量は、樹脂100重量部に対し、式 [I] で表わされる金

16  
【化15】

属化合物が0.1乃至10重量部、或は式 [I] で表わされる金属化合物と式 [IV] で表わされる金属化合物の総量が0.1乃至10重量部である。そのより好ましい配合量は、樹脂100重量に対し0.5乃至5重量部である。

【0048】本発明のトナーに使用し得る樹脂としては、トナー用樹脂或は接着樹脂として知られる次のような樹脂を例示することができる。すなわち、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-ビニルメチルエーテル樹脂、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、及びパラフィンワックス等である。これらの樹脂は、単独で、又は数種をブレンドして用いることができる。

【0049】本発明のトナーには、着色剤として種々の染料や顔料を用いることができる。用い得るもの的具体例は次のとおりである。すなわち、キノフタロンイエロー、イソインドリノンイエロー、ペリノンオレンジ、ペリレンマルーン、ローダミン6Gレーキ、キナクリドンレッド、ローズベンガル、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、及びジケトピロロピロール系顔料等の有機顔料；カーボンブラック、チタンホワイト、チタンイエロー、群青、コバルトブルー、及びペンがら等の無機顔料が挙げられる。

【0050】カラートナー用着色剤として使用し得るもの例としては、アゾ染料、キノフタロン系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、インドフェノール系染料、及びインドアニリン系染料等の各種の油溶性染料や分散染料のほか、ロジン、ロジン変性フェノール、ロジン変性マレイン酸等の樹脂により変性された、トリアリールメタン系染料及びキサンテン系染料等が挙げられる。

【0051】本発明の静電荷像現像用トナーには、上記のような着色剤を、単独で又は2種以上配合して使用することができる。有彩色のモノカラートナーには、着色剤として、同系色の染料と顔料、例えばキノフタロン系の染料と顔料、キサンテン系又はローダミン系の染料と顔料、フタロシアニン系の染料と顔料を、適宜配合して用いることができる。

【0052】また、トナーの品質向上させる上で、例えば導電性粒子、流動性改良剤及び画像剥離防止剤等の

添加剤をトナーに内添または外添させることもできる。  
【0053】本発明の静電荷像現像用トナーは、例えは次のように製造することができる。すなわち、上記のような樹脂、着色剤及び本発明の荷電制御剤、並びに必要に応じて磁性材料、流動化剤等を、ボールミルその他の混合機により充分混合した後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて溶融混練する。溶融混練されたものを冷却固化させた後、粉碎及び分級することにより、例えば平均粒径5乃至 $20\mu\text{m}$ のトナーを得ることができる。

【0054】また、接着樹脂溶液中に他の材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを製造する方法や、接着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とし、その後重合させてトナーを得る重合トナーの製造方等を応用することができる。

【0055】本発明の静電荷像現像用トナーを2成分現像剤として用いる場合には、本発明のトナーをキャリヤー粉と混合して用い、2成分磁気ブラシ現像法等により現像することができる。

【0056】キャリヤーとしては、公知のものが全て使用可能である。例示するならば、粒径50乃至 $200\mu\text{m}$ 程度の鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉及びガラスピーズ等、並びに、これらの表面をアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂及びフッ化エチレン系樹脂等でコーティングしたもの等を挙げることができる。

【0057】本発明の静電荷像現像用トナーを1成分現像剤として用いる場合には、上記のようにしてトナーを製造する際に、例えば鉄粉、ニッケル粉及びフェライト粉等の強磁性材料製の微粉体を適量添加分散させて用いることができる。この場合の現像法の例としては、接触現像法、ジャンピング現像法等を挙げることができる。

【0058】本発明の静電塗装用粉体塗料は、前記本発明の荷電制御又は増強剤、及び樹脂を含んでなる。この静電塗装用粉体塗料は、前記式【I】で表わされる金属化合物を1種含むものであってもよく、複数種を含んでもよい。

【0059】この本発明の静電塗装用粉体塗料は、耐環境性、保存安定性、及び特に熱時安定性と耐久性に優れ、この粉体塗料によれば、塗着効率がほぼ100%に達し、しかも塗膜性能が向上し、塗膜欠陥のない厚膜を形成することができる。

【0060】本発明の静電塗装用粉体塗料は、荷電制御又は増強が可能な量の本発明の荷電制御又は増強剤を含むものであればよい。荷電制御又は増強剤の好ましい配合量は、樹脂100重量部に対し、式【I】で表わされる金属化合物が0.1乃至10重量部、或は式【I】で表わされる金属化合物と式【IV】で表わされる金属化合物の総量が0.1乃至10重量部である。そのより好ま

しい配合量は、樹脂100重量に対し0.5乃至5重量部である。

【0061】本発明の静電塗装用粉体塗料に使用し得る樹脂としては、次のような樹脂を例示することができる。すなわち、スチレン樹脂、スチレンーアクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、スチレンーマレイン酸樹脂、スチレンービニルメチルエーテル樹脂、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂及びポリプロピレン樹脂等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂等である。これらの樹脂は、単独又は数種をブレンドして用いることができる。

【0062】本発明の静電塗装用粉体塗料は、その用途・目的に応じ、染料、顔料、金属粉等の着色剤、流動性改質剤、充填剤、硬化剤、及び可塑剤等を添加することができる。

【0063】本発明の静電塗装用粉体塗料に使用し得る着色剤の例としては、キノフタロンイエロー、イソインドリノンイエロー、ペリノンオレンジ、ペリレンマルーン、ローダミン6Gレーキ、キナクリドンレッド、ローズベンガル、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン及びジケトビロロビロール系顔料等の有機顔料；カーボンブラック、チタンホワイト、チタンイエロー、群青、コバルトブルー、べんがら及びアルミニウム粉等の無機顔料；金属粉等を挙げることができる。

【0064】本発明の静電塗装用粉体塗料は、例えば次のように製造することができる。すなわち、上記の荷電制御又は増強剤及び樹脂、並びにその用途・目的に応じ、着色剤、流動性改質剤、充填剤、硬化剤及び可塑剤等を添加し、ボールミルその他の混合機で均一に混合する。その混合物を、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後、粉碎及び分級することにより、粒度範囲10乃至 $250\mu\text{m}$ 等の所要粒径の静電塗装用粉体塗料を得ることができる。

【0065】また、樹脂溶液中に他の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより粉体塗料を得る方法、樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とし、その後重合させて粉体塗料を得る方法等を用いることができる。

【0066】本発明の静電塗装用粉体塗料による塗装は、コロナ印荷方式、摩擦帶電方式、及びハイブリッド方式等の、一般的の静電粉体塗装法を用いて塗装することができる。

#### 【0067】

【発明の効果】本発明の金属化合物、特に3:2型の金属化合物及び6:4型の金属化合物は、化学構造が安定で耐久性と耐熱性に優れる。

【0068】本発明の荷電制御又は増強剤、特に3:2型の金属化合物および/または6:4型の金属化合物を

有効成分とする荷電制御又は増強剤は、樹脂に対する分散性が良好で、優れた荷電制御又は増強特性を有し、耐環境性、保存安定性、及び特に熱時安定性と耐久性に優れ、トナーに用いられた場合のトナーの定着性やオフセット特性に悪影響を及ぼさない。また、無色又は淡色であるため、種々のトナーや静電樹脂粉体に用いられた場合に、色調障害を起こし難い。

【0069】本発明の静電荷像現像用トナーは、荷電制御性、耐環境性、保存安定性、及び特に熱時安定性と耐久性に優れ、定着性やオフセット特性が良好である。また、荷電制御又は増強剤が無色又は淡色であるため、トナー画像の色調障害が生じ難い。

【0070】本発明の静電塗装用粉体塗料は、荷電制御又は増強性、耐環境性、保存安定性、及び特に熱時安定性と耐久性に優れ、静電塗装中に高温にさらされても安定な荷電制御又は増強性を示す。また、この粉体塗料によれば、塗着効率がほぼ100%に達し、しかも塗膜性能が向上し、塗膜欠陥のない厚膜を形成する。また、荷電制御又は増強剤が無色又は淡色であるため、塗膜の色調障害が生じ難い。

#### 【0071】

【実施例】次に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、勿論本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0072】実施例1乃至13では、本発明の金属化合物の合成例について説明する。

#### 【0073】実施例1【製造物例1の合成】

3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸30g(0.12mol)及び水酸化ナトリウム7.2g(0.18mol)を水300mlに加え、60℃に加熱し溶解させた。一方硫酸アルミニウム10.3g(0.03mol)を水300mlに加え、60℃に加熱し溶解させた。この後者の溶液に、前者の溶液、すなわち3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸を溶解させた溶液を、20分間で滴下した。

【0074】滴下終了後、その混合液を90℃に昇温させて、1時間攪拌反応させ、その後、沈殿物を濾取水洗し、100乃至120℃で乾燥させることにより、化合物例1を含む白色の粉体(製造物例1)28.5gを得た。

【0075】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩8.3cc/gの粉末が得られた。また疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量をブローオフ粉体帯電量測定装置(東芝ケミカル社製商品名: MODEL TB200)で測定したところ、-55.1μC/gであった。

【0076】製造物例1の粉体についてFD-MS法による分子量の測定を分析条件Aで行ったところ、図1に示すマススペクトル図(横軸は、M/Z [質量/電荷]、縦軸は、Relative Abundance [存在比]を示す。

図2乃至図4においても同じ。)が得られた。図1のマススペクトル図から、化合物例1の3:2型の金属化合物(分子量 M/Z, 798 [M<sup>+</sup>])、未反応の3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸(分子量 M/Z, 250 [M<sup>+</sup>])及び、2:1型の金属化合物と認められるピーク(分子量 M/Z, 532 [M<sup>+</sup>])が確認された。

#### 【0077】\*FD-MS法による分子量の測定

試料をDMFに溶解又は分散させて質量分析計(JEOL社製商品名: JMS-DX303HF)で測定し、試料の分子量を示すマススペクトル図を表わした。

-分析条件A: FD-MS法(電解脱離イオン化法)-カーボンエミッタ使用

分解能: 500, 35-1700M/Z

加速電圧: 2.5kV

イオンマルチプライヤ: 1.7-2.5kV

エミッタ電流: 0-40mA

カソード電圧: 5.0kV

-分析条件B: FD-MS法(電解脱離イオン化法)-カーボンエミッタ使用

分解能: 1500, 35-1700M/Z

加速電圧: 2.5kV

イオンマルチプライヤ: 1.8-2.2kV

エミッタ電流: 0-40mA

カソード電圧: 5.0kV

#### 実施例2【製造物例2の合成】

3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸30g(0.12mol)及び水酸化ナトリウム6.0g(0.15mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、硫酸第二クロム11.8g(0.3mol)と酢酸ナトリウム3水和物9.0g(0.07mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、前者の溶液、すなわち3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸を溶解させた溶液を20分間で滴下した。

【0078】滴下終了後、その混合液を90℃に昇温させ、2時間攪拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100乃至120℃で乾燥させることにより、化合物例17及び化合物例18を含む淡緑色の粉体(製造物例2)27.2gを得た。

【0079】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩4.5cc/gの粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例1と同様に測定したところ、-69.0μC/gであった。

#### 【0080】実施例3【製造物例3の合成】

3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸30g(0.12mol)及び水酸化ナトリウム7.2g(0.18mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、塩化第二鉄9.7g(0.06mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。

21

この後者の溶液に、3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸を溶解させた前者の溶液を20分間で滴下した。

【0081】滴下終了後、その混合液を90℃に昇温させ、2時間搅拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100乃至120℃で乾燥させることにより、化合物例35を含む淡い黒色の粉体（製造物例3）29.7gを得た。

【0082】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩7.5cc/gの粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例1と同様に測定したところ、-41.3μC/gであった。

【0083】製造物例3の粉体について、FD-MS法による分子量の測定を分析条件Bで行ったところ、図2に示すマススペクトル図が得られた。図2のマススペクトル図から、化合物例35の3:2型の金属化合物（分子量 M/Z, 856 [M<sup>+</sup>]）、未反応の3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸（分子量 M/Z, 249 [(M-1)<sup>+</sup>]）、及びm:n型の金属化合物（mは4以上の整数、nは3以上の整数。）と認められるピーク（分子量 M/Z, 1204 [M<sup>+</sup>]）が確認された。

#### 【0084】実施例4【製造物例4の合成】

3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸30g(0.12mol)及び水酸化ナトリウム7.2g(0.18mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、三塩化チタン9.3g(0.06mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、3, 5-ジ-tert-ブチルサルチル酸を溶解させた前者の溶液を20分間で滴下した。

【0085】滴下終了後、その混合液を90℃に昇温させ、2時間搅拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100乃至120℃で乾燥させることにより、化合物例25及び化合物例26を含む淡黒色の粉体（製造物例4）25.2gを得た。

【0086】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩6.4cc/gの粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例1と同様に測定したところ、-41.2μC/gであった。

#### 【0087】実施例5【製造物例5の合成】

5-tert-オクチルサルチル酸30g(0.12mol)及び水酸化ナトリウム7.2g(0.18mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、硫酸アルミニウム10.3g(0.03mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、5-tert-オクチルサルチル酸を溶解させた前者の溶液を20分間で滴下した。

【0088】滴下終了後、その混合液を90℃に昇温させ、1時間搅拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100乃至120℃で乾燥させることにより、化合

22

物例7を含む白色の粉体（製造物例5）31.6gを得た。

【0089】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩8.4cc/gの粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例1と同様に測定したところ、-58.4μC/gであった。

#### 【0090】実施例6【製造物例6の合成】

3-メチルサリチル酸18g(0.12mol)及び水酸化ナトリウム7.2g(0.18mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、硫酸アルミニウム10.3g(0.03mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、3-メチルサリチル酸を溶解させた前者の溶液を20分間で滴下した。

【0091】滴下終了後、その混合液を90℃に昇温させ、1時間搅拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100乃至120℃で乾燥させることにより、化合物例3及び化合物例4を含む白色の粉体（製造物例6）14.0gを得た。

【0092】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩7.1cc/gの粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例1と同様に測定したところ、-44.5μC/gであった。

【0093】この粉体について、FD-MS法による分子量の測定を分析条件Bで行ったところ、図3に示すマススペクトル図が得られた。図3のマススペクトル図から、化合物例3の3:2型の金属化合物（分子量 M/Z, 504 [M<sup>+</sup>]）、及び化合物例4の6:4型の金属化合物（分子量 M/Z, 1008 [M<sup>+</sup>]）が確認された。

#### 【0094】実施例7【製造物例7の合成】

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸30g(0.12mol)及び水酸化ナトリウム7.2g(0.18mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、硫酸アルミニウム13.4g(0.04mol)を水300mlに加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を溶解させた前者の溶液を20分間で滴下した。

【0095】滴下終了後、その混合液を90℃に昇温させ、1時間搅拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100乃至120℃で乾燥させることにより、化合物例1を含む白色の粉体（製造物例7）27.2gを得た。

【0096】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩7.9cc/gの粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例1と同様に測定したところ、-60.1μC/gであった。

#### 【0097】実施例8【製造物例8の合成】

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸30g(0.

1.2 mol) 及び水酸化ナトリウム 6.0 g (0.15 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、硫酸第二クロム 15.7 g (0.4 mol) と酢酸ナトリウム 3 水和物 9.0 g (0.07 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、前者の溶液、すなわち 3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を溶解させた溶液を 20 分間で滴下した。

【0098】滴下終了後、その混合液を 90℃に昇温させ、2 時間攪拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100 乃至 120℃で乾燥させることにより、化合物例 17 及び化合物例 18 を含む淡緑色の粉体（製造物例 8）28.5 g を得た。

【0099】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩 4.7 cc/g の粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例 1 と同様に測定したところ、-70.0 μC/g であった。

#### 【0100】実施例 9 [製造物例 9 の合成]

3-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-2-ナフタレンカルボン酸 29.3 g (0.12 mol) 及び水酸化ナトリウム 7.2 g (0.18 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、硫酸アルミニウム 10.3 g (0.03 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、3-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-2-ナフタレンカルボン酸を溶解させた前者の溶液を 20 分間で滴下した。

【0101】滴下終了後、その混合液を 90℃に昇温させ、1 時間攪拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100 乃至 120℃で乾燥させることにより、化合物例 9 及び化合物例 10 を含む淡黄色の粉体（製造物例 9）29.0 g を得た。

【0102】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩 8.2 cc/g の粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例 1 と同様に測定したところ、-45.3 μC/g であった。

#### 【0103】実施例 10 [製造物例 10 の合成]

2-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-1-ナフタレンカルボン酸 29.3 g (0.12 mol) 及び水酸化ナトリウム 7.2 g (0.18 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、硫酸アルミニウム 10.3 g (0.03 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、2-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-1-ナフタレンカルボン酸を溶解させた前者の溶液を 20 分間で滴下した。

【0104】滴下終了後、その混合液を 90℃に昇温させ、1 時間攪拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100 乃至 120℃で乾燥させることにより、化合物例 13 及び化合物例 14 を含む白色の粉体（製造物例

10）29.2 g を得た。

【0105】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩 8.1 cc/g の粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例 1 と同様に測定したところ、-45.7 μC/g であった。

#### 【0106】実施例 11 [製造物例 11 の合成]

3-ヒドロキシ-7-tert-オクチル-2-ナフタレンカルボン酸 36 g (0.12 mol) 及び水酸化ナトリウム 7.2 g (0.18 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。一方、三塩化チタン 9.3 g (0.06 mol) を水 300 ml に加え、60℃に加熱して溶解させた。この後者の溶液に、3-ヒドロキシ-7-tert-オクチル-2-ナフタレンカルボン酸を溶解させた前者の溶液を 20 分間で滴下した。

【0107】滴下終了後、その混合液を 90℃に昇温させ、2 時間攪拌反応させた。その後、沈殿物を濾取水洗し、100 乃至 120℃で乾燥させることにより、化合物例 29 及び化合物例 30 を含む赤味の淡黄色の粉体（製造物例 11）35.3 g を得た。

【0108】この粉体を卓上粉碎機で粉碎することにより、嵩 7.9 cc/g の粉末が得られた。また、疑似トナーを調製してこの粉末の帯電量を実施例 1 と同様に測定したところ、-45.5 μC/g であった。実施例 1 の白色粉体（製造物例 1）の溶剤精製を行なうことによって、本発明の金属化合物の濃縮を行った例を、実施例 12 及び 13 に示す。

#### 【0109】実施例 12 [製造物例 12 の製造]

実施例 1 で得られた白色粉体 50 g をクロロホルム 100 ml に溶解させた。この溶液にメタノール 300 ml を滴下し、結晶を折出させてそれを濾取した。この操作を 3 回繰返し、得られた結晶を乾燥させることにより、7.1 g の白色粉体（製造物例 12）を得た。

【0110】この粉体について、FD-MS 法による分子量の測定を、分析条件 B で行なうことによって、図 4 に示すマススペクトル図が得られた。図 4 のマススペクトル図から、未反応の 3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸（分子量 M/Z, 250 [M<sup>+</sup>]）のピークがなくなり、化合物例 1 の 3 : 2 型の金属化合物（分子量 M/Z, 798 [M<sup>+</sup>]）が濃縮されたことが確認された。

#### 【0111】実施例 13 [製造物例 13 の製造]

実施例 1 で得られた白色粉体 50 g をクロロホルム 100 ml に溶解させた。この溶液にアセトニトリル 500 ml を滴下し、結晶を折出させてそれを濾取した。この操作を 3 回繰返し、得られた結晶を乾燥することにより、5.8 g の白色粉体（製造物例 13）を得た。

【0112】製造物例 12 の A1 の量を、原子吸光分析器（島津製作所社製 商品名：AA-660）を用いて原子吸光法により定量したところ、A1 の含有率が 6.

25

5.2重量%であることが判明した。一方、製造物例1-1についてカールフィッシャ水分計(京都電子社製商品名: MK A-210)を用いてカールフィッシャ法により測定したところ、水分含有率は4.3重量%であった。これらの分析結果は、3:2型の金属化合物に水2

26

分子が配合したもの(A1含有率の理論値6.5重量%)とよく一致している。第2表に、実施例1乃至13における金属化合物の形態と分子量を示す。

【0113】

【表4】

第 2 表

実施例No.				分子量	M	原子量
実施例1	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	A1	27
実施例2	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	Cr	52
実施例3	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	Fe	56
実施例4	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	Ti	48
実施例5	5-tert-オクチルサリチル酸			250	A1	27
実施例6	3-メチルサリチル酸			152	A1	27
実施例7	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	A1	27
実施例8	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	Cr	52
実施例9	3-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-2-ナフタレンカルボン酸			244	A1	27
実施例10	2-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-1-ナフタレンカルボン酸			244	A1	27
実施例11	3-ヒドロキシ-7-tert-オクチル-2-ナフタレンカルボン酸			300	Ti	48
実施例12	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	A1	27
実施例13	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸			250	A1	27
実施例No.	2:1型の金属化合物 	化合物例No.	3:2型の金属化合物 	化合物例No.	6:4型の金属化合物 	
実施例1	624	化合物例1	798	化合物例2	1586	
実施例2	549	化合物例17	848	化合物例18	1696	
実施例3	545	化合物例35	856	化合物例36	1712	
実施例4	524	化合物例23	840	化合物例24	1680	
実施例5	332	化合物例7	798	化合物例8	1586	
実施例6	524	化合物例3	504	化合物例4	1008	
実施例7	524	化合物例1	798	化合物例2	1586	
実施例8	549	化合物例17	848	化合物例18	1696	
実施例9	512	化合物例9	786	化合物例10	1572	
実施例10	524	化合物例13	786	化合物例14	1572	
実施例11	645	化合物例29	996	化合物例30	1992	
実施例12	524	化合物例1	798	化合物例2	1586	
実施例13	524	化合物例1	798	化合物例2	1586	

実施例14乃至25は、本発明の荷電制御剤を有効成分として含有する静電荷像現像用トナーに関するものである。なお以下の記述において、重量部を部と略す。

**【0114】実施例14**

スチレンーアクリル共重合樹脂（三洋化成社製商品名：ハイマーSMB600）・・・・100部  
低重合ポリプロピレン（三洋化成社製商品名：ビスコール550P）・・・・2部  
カーボンブラック（三菱化成社製商品名：MA100）・・・・5部

荷電制御剤（製造物例1）・・・・2部

上記配合物を高速ミキサーで均一にプレミキシングした後、熱ロールで溶融・混練し、冷却後、振動ミルで粗粉碎した。得られた粗碎物を分級機付のエアージェットミルを用いて微粉碎することにより、粒径10乃至20 $\mu$ mの負帯電性トナーを得た。

**【0115】**得られたトナー5部に対し、鉄粉キャリヤー（パウダーテック社製商品名：TEFV200/300）95部を混合して現像剤を調製した。

**【0116】**本現像剤の初期ブローオフ荷電量は、-20.5 $\mu$ C/gであった。この現像剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、-20.2 $\mu$ C/g及び-19.8 $\mu$ C/gと、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。

**【0117】**また、このトナーを用いて市販の複写機により繰返し実写したところ、帯電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0118】実施例15**

実施例14で用いた荷電制御剤を製造物例2に代え、実施例14と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製して評価したところ、本現像剤の初期ブローオフ荷電量は-22.1 $\mu$ C/gであった。この現像剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、それぞれ-21.8 $\mu$ C/g及び-21.7 $\mu$ C/gと、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。また、実施例14の場合と同様に繰返し実写したところ、帯電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0119】実施例16**

実施例14で用いた荷電制御剤を製造物例3に代え、実施例14と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製して評価したところ、本現像剤の初期ブローオフ荷電量は-20.2 $\mu$ C/gであった。この現像剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、それぞれ-19.8 $\mu$ C/g及び-19.5 $\mu$ C/gと、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。また、実施例14の場合と同様に繰返し実写したところ、帯電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められ

ず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0120】実施例17**

実施例14で用いた荷電制御剤を製造物例4に代え、実施例14と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製して評価したところ、本現像剤の初期ブローオフ荷電量は-18.8 $\mu$ C/gであった。この現像剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、それぞれ-18.5 $\mu$ C/g及び-18.0 $\mu$ C/gと、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。また、実施例14の場合と同様に繰返し実写したところ、帯電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0121】実施例18**

実施例14で用いた荷電制御剤を製造物例9に代え、実施例14と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製して評価したところ、本現像剤の初期ブローオフ荷電量は-18.3 $\mu$ C/gであった。この現像剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、それぞれ-17.9 $\mu$ C/g及び-17.7 $\mu$ C/gと、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。また、実施例14の場合と同様に繰返し実写したところ、帯電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0122】実施例19**

実施例14で用いた荷電制御剤を製造物例10に代え、実施例14と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製して評価したところ、本現像剤の初期ブローオフ荷電量は-18.4 $\mu$ C/gであった。この現像剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、それぞれ-18.0 $\mu$ C/g及び-17.7 $\mu$ C/gと、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。また、実施例14の場合と同様に繰返し実写したところ、帯電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0123】実施例20**

実施例14で用いた荷電制御剤を製造物例11に代え、実施例14と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製して評価したところ、本現像剤の初期ブローオフ荷電量は-18.0 $\mu$ C/gであった。この現像剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、それぞれ-17.7 $\mu$ C/g及び-17.5 $\mu$ C/gと、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。また、実施例14の場合と同様に繰返し実写したところ、帯電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0124】実施例21**

実施例14で用いた荷電制御剤を製造物例12に代え、実施例14と同様にして本発明のトナー及び現象剤を調製して評価したところ、本現象剤の初期ブローオフ荷電量は $-22.3\mu C/g$ であった。この現象剤の低温低湿及び高温高湿での各初期ブローオフ荷電量は、それぞれ $-22.0\mu C/g$ 及び $-21.8\mu C/g$ と、非常に安定であり、保存安定性も良好であった。また、実施例14の場合と同様に繰返し実写したところ、帶電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質な画像が得られた。

**【0125】実施例22**

ポリエステル樹脂（日本合成化学社製 商品名：HP-301）……100部  
低重合ポリプロピレン（三洋化成社製 商品名：ビスコール 550P）……2部  
ローダミン系染料（オリエント化学工業社製 商品名：オイルピンク 312）……3部  
キナクリドンレッド……3部

荷電制御剤（製造物例1）……2部

上記配合物を実施例14と同様に処理して負帯電性マゼンタトナーを調製し、現像剤を得た。

【0126】また、この現像剤を用いて繰返し実写したところ、帶電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質なマゼンタ色画像が得られた。

**【0127】実施例23**

ポリエステル樹脂（日本合成化学社製 商品名：HP-301）……100部  
低重合ポリプロピレン（三洋化成社製 商品名：ビスコール 550P）……5部  
フタロシアニン系染料（オリエント化学工業社製 商品名：バリファストブルー 2606）……3部  
荷電制御剤（製造物例12）……2部

上記配合物を実施例14と同様に処理して負帯電性シアントナーを調製し、現像剤を得た。

【0128】また、この現像剤を用いて繰返し実写したところ、帶電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質なシアン色画像が得られた。

**【0129】実施例24**

ポリエステル樹脂（日本合成化学社製 商品名：HP-301）……100部  
低重合ポリプロピレン（三洋化成社製 商品名：ビスコ

ール 550P）……2部

キノフタロン系染料 [C.I. Disperse Yellow 64]（日本化薬社製 商品名：カヤセロンイエロー E-3GL）……5部

荷電制御剤（製造物例9）……2部

上記配合物を実施例14と同様に処理して負帯電性イエロートナーを調製し、現像剤を得た。

【0130】また、この現像剤を用いて繰返し実写したところ、帶電安定性及び持続性が良好で、高温オフセット現象も認められず、画像の濃度低下、カブリ等のない良質なイエロー色画像が得られた。

**【0131】実施例25**

スチレンーアクリル共重合樹脂（三洋化成社製 商品名：ハイマー SMB 600）……100部  
低重合ポリプロピレン（三洋化成社製 商品名：ビスコール 550P）……8部

四三酸化鉄（戸田工業社製 商品名：EPT-500）……50部

カーボンブラック（三菱化成社製 商品名：MA100）……6部

荷電制御剤（製造物例5）……2部

上記配合物をボールミルで均一に予備混合し、プレミックスを調製した後、2軸押し出し機を用いて180°Cで溶融混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎及び分級を行い、5乃至15μmの粒径範囲の1成分トナーを調製した。

【0132】本トナーを用いて市販の複写機にてトナー画像を形成したところ、カブリのない細線再現性の良好な良質の画像が得られた。実施例26乃至28は、本発明の荷電制御又は増強剤を用いた静電塗装用粉体塗料に関する。

【0133】第3表に示す粉体塗料用樹脂9.3乃至9.7.9部及び本発明の荷電制御又は増強剤2部、並びに着色剤0.1乃至5部を、ボールミルで均一に予備混合してプレミックスを調製した後、熱ロールを用いて溶融混練し、冷却後、粗粉碎及び微粉碎を行い、2.0乃至2.50μmの粒径範囲の静電塗装用粉体塗料を得た。

【0134】得られた静電塗装用粉体塗料を用いて、静電粉体塗装機（ノードソン社製 商品名：トリボマチック）により、鋼板にトリボチャージ方式による静電塗装試験を行なったところ、95%以上の塗着効率で、塗膜欠陥がなく塗装外観が良好な塗装物を得ることができた。

**【0135】**

**【表5】**

第 3 表

実施例No.	樹 脂	電荷制御又は増強剤	塗着効率 (%)
実施例 26	アクリル系樹脂	製造物例 1	97
実施例 27	アクリル系樹脂	製造物例 2	96
実施例 28	ポリエステル系樹脂	製造物例 3	97

【図面の簡単な説明】

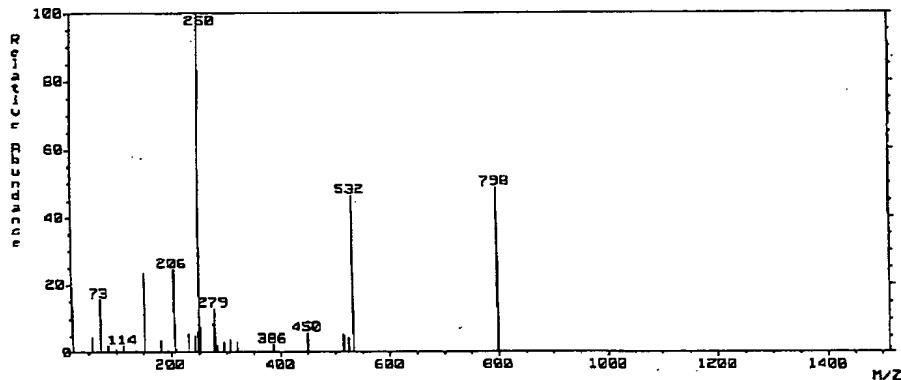
【図 1】 FD-MS 法による製造物例 1 のマススペクトル図である。

【図 2】 FD-MS 法による製造物例 3 のマススペクトル図である。

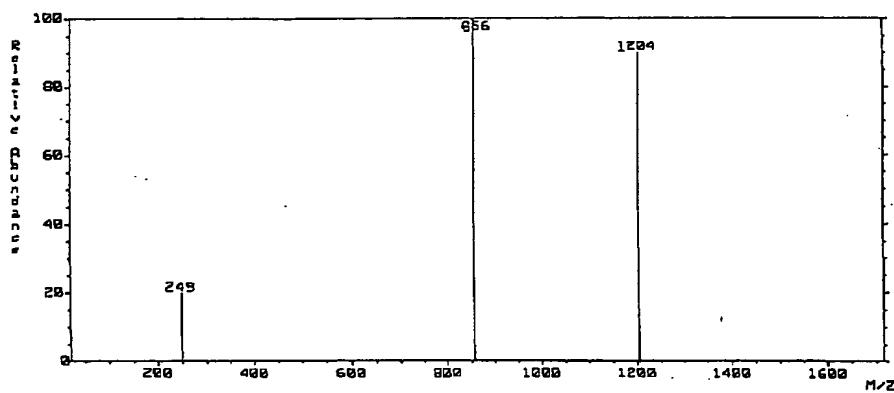
【図 3】 FD-MS 法による製造物例 6 のマススペクトル図である。

【図 4】 FD-MS 法による製造物例 1, 2 のマススペクトル図である。

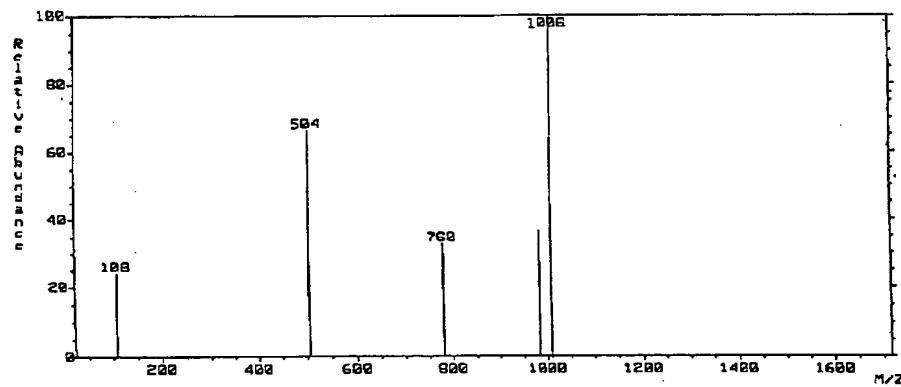
【図 1】



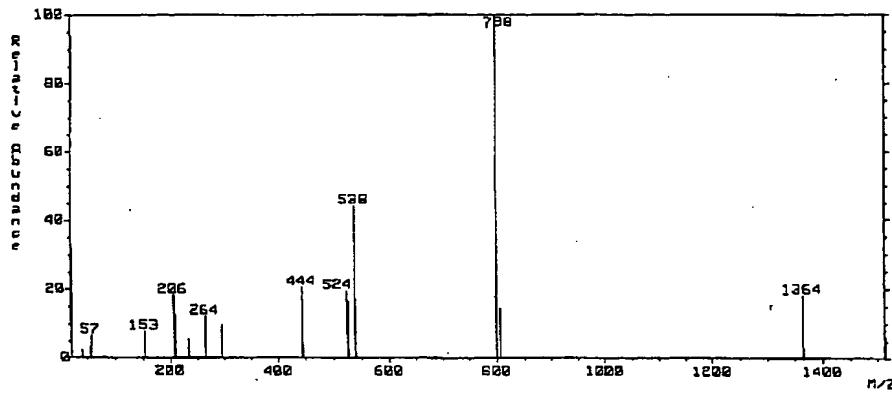
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年10月17日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

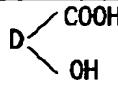
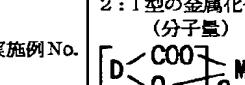
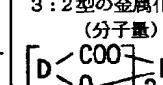
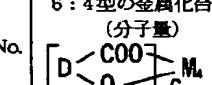
【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0113】

【表4】

第 2 表

実施例No.			分子量	M	原子量
実施例1	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	A1	27
実施例2	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	Cr	52
実施例3	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	Fe	56
実施例4	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	Ti	48
実施例5	5-tert-オクチルサリチル酸		250	A1	27
実施例6	3-メチルサリチル酸		152	A1	27
実施例7	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	A1	27
実施例8	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	Cr	52
実施例9	3-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-2-ナフタレンカルボン酸		244	A1	27
実施例10	2-ヒドロキシ-7-tert-ブチル-1-ナフタレンカルボン酸		244	A1	27
実施例11	3-ヒドロキシ-7-tert-オクチル-2-ナフタレンカルボン酸		300	Ti	48
実施例12	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	A1	27
実施例13	3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸		250	A1	27
実施例No.	2:1型の金属化合物 (分子量) 	化合物例No.	3:2型の金属化合物 (分子量) 	化合物例No.	6:4型の金属化合物 (分子量) 
実施例1	524	化合物例1	798	化合物例2	1596
実施例2	549	化合物例17	848	化合物例18	1696
実施例3	553	化合物例35	856	化合物例36	1712
実施例4	545	化合物例23	840	化合物例24	1680
実施例5	524	化合物例7	798	化合物例8	1596
実施例6	328	化合物例3	504	化合物例4	1008
実施例7	524	化合物例1	798	化合物例2	1596
実施例8	549	化合物例17	848	化合物例18	1696
実施例9	512	化合物例9	780	化合物例10	1560
実施例10	512	化合物例13	780	化合物例14	1560
実施例11	645	化合物例29	990	化合物例30	1980
実施例12	524	化合物例1	798	化合物例2	1596
実施例13	524	化合物例1	798	化合物例2	1596

実施例14乃至25は、本発明の荷電制御剤を有効成分として含有する静電荷像現像用トナーに関するものであ

る。なお以下の記述において、重量部を部と略す。

39

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 13/00		9450-4H	C 0 7 F 13/00	A
15/02		9450-4H	15/02	
15/04		9450-4H	15/04	
15/06		9450-4H	15/06	
G 0 3 G 9/097			G 0 3 G 9/08	3 4 4

40

(72) 発明者 菅原 修治

寝屋川市讚良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社研究所内

10 (72) 発明者 安松 雅司

寝屋川市讚良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社研究所内